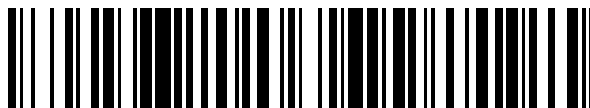


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 680**

21 Número de solicitud: 201431086

51 Int. Cl.:

C25D 3/22 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

E04H 17/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.01.2016

71 Solicitantes:

MOREDA - RIVIERE TREFILERÍAS, S.A. (100.0%)
Avda. Príncipe de Asturias, s/n
33211 Gijón (Asturias) ES

72 Inventor/es:

REINA PARIENTE, Juan Carlos

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Alambre recubierto, procedimiento de obtención del mismo y malla que lo comprende**

57 Resumen:

Alambre recubierto, procedimiento de obtención del mismo y malla que lo comprende.

La presente invención se refiere a un alambre recubierto y al procedimiento de obtención del mismo. Dicho alambre es particularmente útil para ser utilizado en el exterior. La presente invención también se refiere a las mallas para cerramientos que comprende el alambre recubierto de la invención.

ES 2 556 680 A1

DESCRIPCIÓN

Alambre recubierto, procedimiento de obtención del mismo y malla que lo comprende

5 **OBJETO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un alambre recubierto y al procedimiento de obtención del mismo. Dicho alambre es particularmente útil para ser utilizado en el exterior.

- 10 La presente invención también se refiere a las mallas para cerramientos que comprende el alambre recubierto de la invención.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 15 Los alambres y en concreto los alambres que van a ser utilizados en el exterior, por ejemplo para el vallado de explotaciones agrícolas o ganaderas, deben tener unas buenas propiedades anticorrosivas, y por tanto ser duraderos.

- Actualmente estos alambres son habitualmente recubiertos en sus capas de pasivado con
20 Cr^{6+} un elemento muy perjudicial para el medioambiente.

- Por ejemplo en la patente europea con número de publicación EP0553164 se describe una composición que incluye cromo hexavalente, que produce una capa protectora en la superficie de acero recubiertas con zinc. Asimismo en la patente europea con número de
25 publicación EP0436408 se describe un recubrimiento contra la corrosión basado en Cr^{6+} y que no requiere ninguna capa protectora adicional.

- En el alambre recubierto de la invención no está presente el Cr^{6+} y por lo tanto es un recubrimiento menos dañino para el medioambiente, pero al mismo tiempo se consiguen
30 muy buenos niveles anticorrosivos, lo que permite utilizar este recubrimiento en alambres expuestos a condiciones climatológicas extremas.

Por ello y por lo que se conoce en el estado de la técnica, se deriva que es necesario y de gran interés el desarrollo de un recubrimiento sin Cr^{6+} pero con unas características anticorrosivas adecuadas.

5 **DESCRIPCION DE LA INVENCION**

Los inventores han desarrollado un alambre recubierto exento de cromo hexavalente, con una muy buena resistencia a la corrosión, alta lubricidad, anti huellas, y con un acabado que puede ser de color. El alambre de la invención presenta sobre el alma de acero, una capa de galvanizado, cubierta a su vez de una composición protectora.

Por lo tanto un primer aspecto de la invención se refiere a un alambre recubierto que comprende de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:

- un alma de acero;
- 15 una capa de galvanizado de zinc;
- una capa protectora, con un espesor comprendido entre $1\ \mu\text{m}$ y los $4\ \mu\text{m}$, de una composición que comprende: un polímero acrílico; un pigmento, sales de Cr^{3+} y agentes reticulantes en un medio ácido.
- 20 Una de las ventajas de la capa protectora es la ausencia total de Cr^{6+} . La capa protectora es duradera y a pesar del escaso grosor de la capa, ésta es suficiente para presentar una buena resistencia a la corrosión.

El procedimiento para obtener el alambre de la invención es sencillo y se pueden obtener espesores mínimos de la capa protectora que se deposita sobre el galvanizado, pero con excelentes características anticorrosivas.

Por lo tanto, un segundo aspecto de la invención es el procedimiento de obtención del alambre de la invención que comprende las etapas de:

- 30 a) galvanización con zinc de un alma de acero;
- b) introducción del objeto galvanizado de la etapa a) en un baño que comprende una composición que a su vez comprende: un polímero acrílico; un pigmento, sales de Cr^{3+} y agentes reticulantes en un medio ácido; a una temperatura comprendida entre los 20°C y los 40°C ;
- 35 c) calentamiento del objeto obtenido en la etapa c) en un horno de secado a una temperatura comprendida entre 250°C - 400°C .

Estos alambres son esencialmente destinados a usos agrícolas de especial exposición a agentes corrosivos tales como abonos, fungicidas, elevada humedad o la combinación de algunos de estos elementos. Por ello, es particularmente interesante la resistencia a la corrosión, con objeto de prolongar al máximo la vida de los mismos. Los alambres de la invención son especialmente utilizados en invernaderos, viñas tipo parral y viñas tipo espaldera.

Por ejemplo el alambre de la invención es utilizado para realizar mallas anudadas y mallas de simple torsión, para cerramientos agrícolas y cerramientos de autopistas, alambre de espinos para cierres en explotaciones agrícolas y para reforzar la seguridad de zonas industriales o militares.

El alambre recubierto presenta un coeficiente de fricción bajo, lo que favorece la transformación posterior del alambre en mallas por conformado. Esta superficie lubricada es de gran ayuda en las operaciones de deformación mecánica, ya sea durante su proceso de aplicación en el bobinado y rozamiento con poleas, tanto como en operaciones posteriores durante el tejido de mallas.

Por lo tanto un tercer aspecto de la invención son mallas para cerramientos que comprende el alambre recubierto de la invención.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La FIG. 1 muestra el tiempo de inicio de la oxidación blanca y de la oxidación roja de las muestras del ejemplo comparativo, ejemplo 2 en un alambre galvanizado (1) y en un alambre de la invención (2).

La FIG. 2 muestra la velocidad de inicio de corrosión del Zn de las muestras del ejemplo comparativo, ejemplo 2 en un alambre galvanizado (1) y en el alambre de la invención (2). Se representa el inicio de la corrosión del Zinc en % frente al tiempo en horas (h) de exposición en cámara de Niebla Salina.

La FIG. 3 muestra la pérdida de peso de Zn en g/m^2 , de las muestras del ejemplo comparativo, ejemplo 2 en un alambre galvanizado (1) y en el alambre de la invención (2), frente al tiempo de exposición en cámara de Niebla Salina (h).

EXPOSICIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha dicho en párrafos anteriores el primer aspecto de la invención es un alambre recubierto, donde el mismo comprende de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:

un alma de acero;

una capa de galvanizado de zinc;

una capa protectora, con un espesor comprendido entre 1 μm y los 4 μm , de una composición que comprende: un polímero acrílico; un pigmento, sales de Cr^{3+} y agentes reticulantes en un medio ácido.

En una materialización particular del alambre recubierto definido en el primer aspecto de la invención la capa de galvanizado comprende de manera concéntrica y del interior al exterior:

una capa de una aleación hierro zinc que comprende entre un 21% y un 28% de hierro, con un espesor comprendido entre los 2 μm y los 6 μm ;

una capa de una aleación hierro zinc que comprende entre un 6% y un 11% de hierro, con un espesor comprendido entre los 20 μm y los 40 μm ;

una capa de una aleación de hierro zinc que comprende entre un 4% y un 6% de hierro, con un espesor comprendido entre los 15 μm y los 30 μm ;

una capa de zinc, con un espesor comprendido entre los 25 μm y los 40 μm .

La capa protectora que protege la capa de galvanizado presenta agentes reticulantes en medio ácido. En una materialización preferente los agentes reticulantes se seleccionan entre: sales de titanio, sales de circonio e hidróxido de cobalto o mezclas de los mismos. Más preferentemente entre sales de titanio y sales de circonio. Así mismo en una materialización preferente el medio ácido se selecciona entre: ácido orto fosfórico o ácido sulfúrico.

En una materialización particular la capa protectora comprende de 0,1% al 12% de tricloruro de cromo; del 0,5% al 10% de ácido hexafluorotitanico, del 0,1 al 2,5% de ácido ortofosfórico, del 0.7% al 15% de hidróxido de cobalto; del 65% al 85% de polímero acrílico y del 4% al 6% de un pigmento.

Como se ha mencionado arriba el segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de objetos de acero.

La etapa de galvanizado consiste en aplicar un revestimiento de zinc a una pieza de acero con el fin de protegerla de la corrosión. La forma de aplicar los revestimientos de zinc son principalmente, la galvanización en caliente, el depósito electrolítico, la metalización zinc y las pinturas ricas en zinc. En una materialización preferente la galvanización es en caliente.

5 Esta galvanización en caliente es más eficaz, económica. En la galvanización en caliente se obtiene el recubrimiento de zinc sobre el acero, mediante la inmersión en un baño de zinc fundido.

10 Preferentemente la etapa de galvanizado en caliente se realiza en un baño de zinc a una temperatura comprendida entre 350°C y 500°C y porque después etapa a) se disminuye la temperatura del objeto galvanizado en la etapa a) a una temperatura comprendida entre 70°C y 120°C; antes de introducir el objeto galvanizado en el baño de la etapa b). A esta temperatura se produce una reacción química entre el hierro del acero y el zinc que da lugar a la formación de aleaciones de zinc-hierro sobre la superficie de acero. Preferentemente la
15 concentración de la composición en el baño de la etapa b) del procedimiento de la invención debe ser del 4% al 6%.

Por último el tercer aspecto de la invención, la malla para cerramiento, comprende el alambre recubierto en cualquiera de las materializaciones particulares definidas arriba.

20

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Procedimiento de obtención del alambre de la invención

25 La capa protectora del alambre de la invención se aplicó en continuo en la misma instalación de galvanizado del alambre.

Tras el escurrido del zinc y antes del enrollado, el alambre galvanizado se enfrió con chorros de enfriamiento antes de entrar en un baño con la composición de la capa protectora. La composición fue 5% de tricloruro de Cr^{3+} , 3% de ácido hexafluorotánico, 2%
30 de ácido ortofosfórico, 5% de hidróxido de cobalto, 80% de polímero acrílico y 5% de pigmento verde.

El alambre antes de entrar al baño está a 20°C, la concentración de la composición protectora en el baño es del 5%.

35

Tras el baño los alambres pasaron a unos rodillos de escurrido y a un horno de secado de 725°C.

5 La instalación debe de disponer de un sistema de refrigeración del baño para impedir que se supere los 35°C y el baño se descomponga.

Ejemplo 2. Ejemplo comparativo entre un alambre galvanizado y un alambre de la invención

10 En el presente ejemplo comparativo se compara la resistencia a la corrosión de un alambre de la invención (2), y de un alambre sin la capa protectora (1) final presente en el alambre de la invención, solo con la capa de galvanizado, presente también en el alambre de la invención.

15 En el ejemplo comparativo se muestra la mayor resistencia a la corrosión ambiental por medio de ensayos comparativos de corrosión acelerada en cámara de Niebla Salina Neutra según la norma ISO-7253.

20 Se recogen valores y se representa en la FIG. 1 el tiempo al que comienza y se desarrolla la oxidación blanca y la oxidación roja. La oxidación blanca representa la oxidación de la capa en contacto con el aire, la capa más superficial y la oxidación roja representa la oxidación en el alma metálica.

25 Los resultados que se ven en la FIG 1, muestran que tanto de la oxidación blanca como de la roja es posterior en los alambres de la invención.

La FIG. 2 muestra que la velocidad de inicio de corrosión del zinc sobre la muestras es más lenta en el alambre de la invención (2). La FIG. 3 muestra que la pérdida de peso de zinc del alambre es menor en el alambre de la invención (2). Las ventajas del recubrimiento quedan demostradas.

30

REIVINDICACIONES

1. Alambre recubierto que comprende de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:
- 5 un alma de acero;
una capa de galvanizado de zinc;
una capa protectora, con un espesor comprendido entre 1 μm y los 4 μm , de una composición que comprende: un polímero acrílico; un pigmento, sales de Cr^{3+} y agentes reticulantes en un medio ácido.
- 10
2. Alambre recubierto según la reivindicación 1 donde la capa de galvanizado comprende de manera concéntrica y del interior al exterior las siguientes capas:
- una capa de una aleación hierro zinc que comprende entre un 21% y un 28% de hierro, con un espesor comprendido entre los 2 μm y los 6 μm ;
- 15 una capa de una aleación hierro zinc que comprende entre un 6% y un 11% de hierro, con un espesor comprendido entre los 20 μm y los 40 μm ;
- una capa de una aleación de hierro zinc que comprende entre un 4% y un 6% de hierro, con un espesor comprendido entre los 15 μm y los 30 μm ;
- una capa de zinc, con un espesor comprendido entre los 25 μm y los 40 μm .
- 20
3. Alambre recubierto según las reivindicaciones 1-2 donde los agentes reticulantes se seleccionan entre: sales de titanio, sales de circonio e hidróxido de cobalto o mezclas de los mismos.
- 25
4. Alambre recubierto según las reivindicaciones 1-3 caracterizado porque el medio ácido se selecciona entre: ácido orto fosfórico o ácido sulfúrico.
5. Alambre recubierto según las reivindicaciones 1-2 donde la capa protectora comprende entre el 0,1% y el 12% de tricloruro de cromo; entre el 0,5% y el 10% de ácido hexafluorotitanico, entre el 0,1 y el 2,5% de ácido ortofosfórico, entre el 0.7% y el 15% de hidróxido de cobalto; entre el 65% el 85% de polímero acrílico y entre el 4% y el 6% de un pigmento.
- 30
6. Procedimiento de recubrimiento de los alambres recubiertos de las reivindicaciones 1-5 caracterizado porque comprende las etapas de:
- 35 a) galvanización con zinc de un alma de acero;

b) introducción del objeto galvanizado de la etapa a) en un baño que comprende una composición que a su vez comprende: un polímero acrílico; un pigmento, sales de Cr^{3+} y agentes reticulantes en un medio ácido; a una temperatura comprendida entre los 20°C y los 40°C;

5 c) calentamiento del objeto obtenido en la etapa c) en un horno de secado a una temperatura comprendida entre 250°C y 400°C.

7. Procedimiento de recubrimiento según reivindicación 6 caracterizado porque la etapa a) se realiza a una temperatura entre 350°C y 500°C y; porque después etapa a) se disminuye
10 la temperatura del objeto galvanizado en la etapa a) a una temperatura comprendida entre 70°C y 120°C; antes de introducir el objeto galvanizado en el baño de la etapa b).

8. Malla para cerramiento que comprende el alambre recubierto definido en cualquiera de las reivindicaciones 1-5.

15

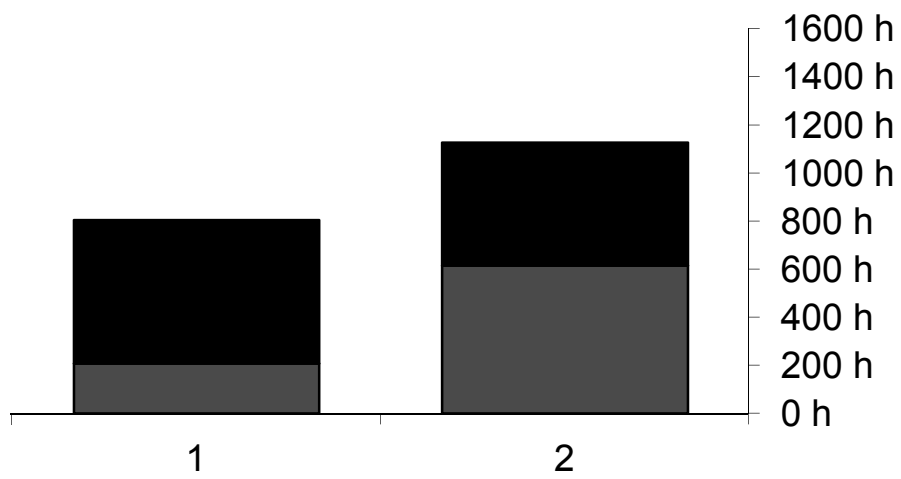


FIG. 1

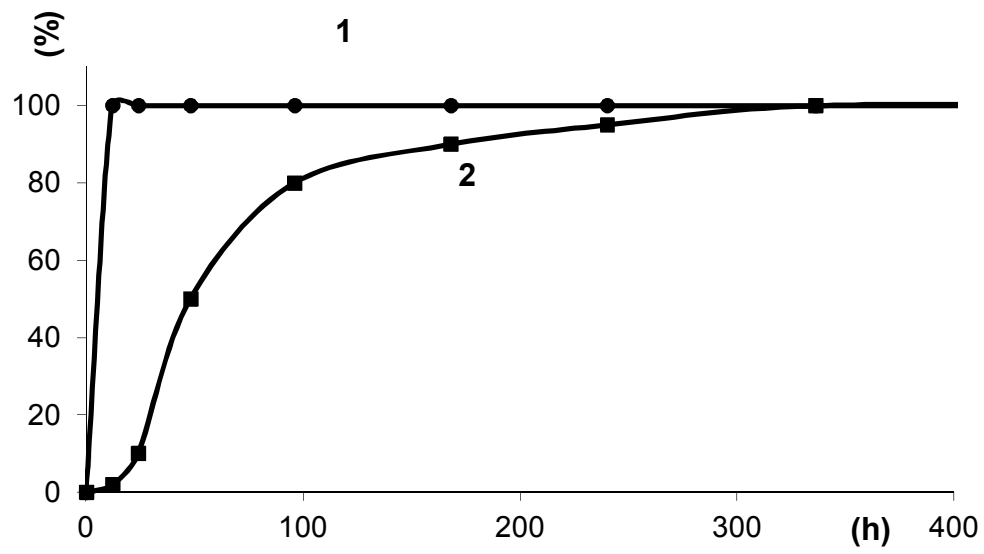


FIG. 2

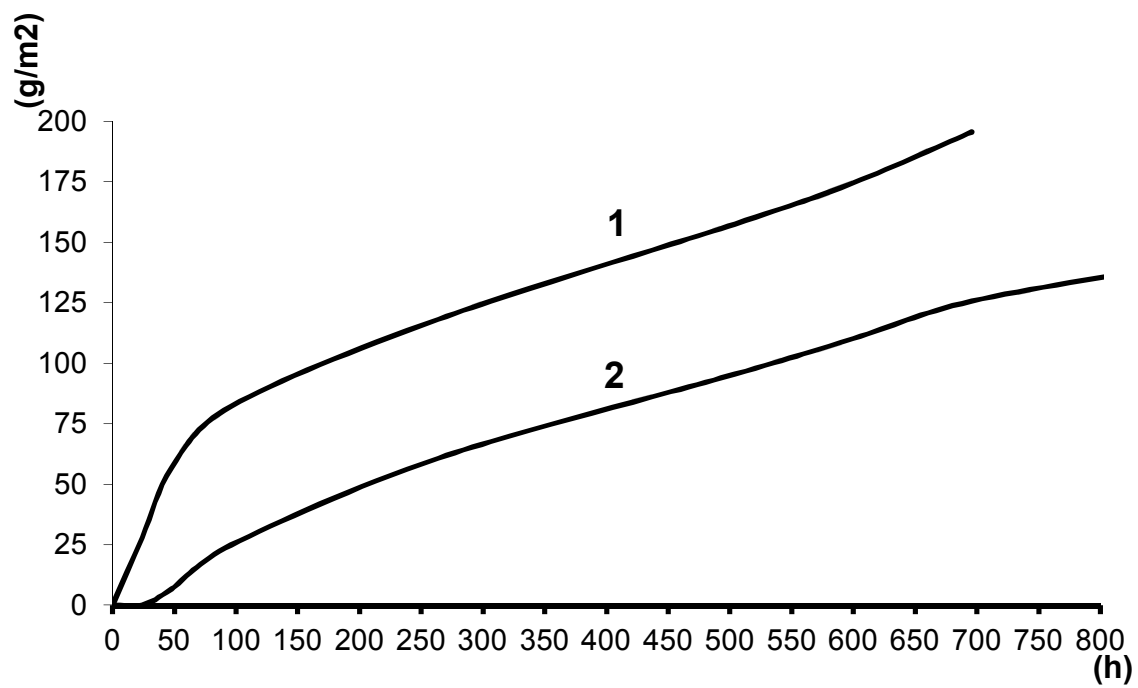


FIG. 3



- ②① N.º solicitud: 201431086
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.07.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2282278 T3 (COVENTYA) 16.10.2007, página 2, líneas 34-51; página 3, líneas 39-47; página 4, líneas 1-5,40-50.	1
A	ES 2201173 T3 (ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH) 17.04.2013, ejemplos 1-2; página 3, líneas 25-35.	1-8
A	US 6387538 B1 (LEE JAE-RYUNG et al.) 14.05.2002, columnas 5-6.	1-8
A	US 2011070429 A1 (ROCHESTER THOMAS H et al.) 24.03.2011, párrafos [0015]-[0028].	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.02.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C25D3/22 (2006.01)
C23C30/00 (2006.01)
C23C28/00 (2006.01)
E04H17/04 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

E04H, C23C, C25D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.02.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-8	SI
	Reivindicaciones 1	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2-8	SI
	Reivindicaciones 2-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2282278 T3 (COVENTYA)	16.10.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un alambre recubierto, un procedimiento de obtención del mismo y una malla de cerramiento que comprende dicho alambre.

El documento D01 describe un recubrimiento anticorrosivo negro sobre una aleación de zinc y un procedimiento de preparación del mismo. El procedimiento consiste en tratar la aleación de zinc en una primera etapa por una solución acuosa ácida de Cr³⁺, que contiene un agente formador de complejo o varios agentes formadores de complejo y tratar la aleación de zinc pasivado de este modo en una segunda etapa de procedimiento por una solución acuosa que contiene un polímero orgánico (de tipo copolímero acrílico, metacrílico o resinas vinílicas), un óxido metálico anticorrosivo y, eventualmente, un pigmento de color negro. En concreto, se recubren placas de acero estándar mediante una aleación de zinc/hierro (Fe 0,5%), se atemperan durante 90s en una solución de Cr³⁺, se lavan, se escurren en una corriente de aire (temperatura ambiente), y se atemperan durante 30s aproximadamente en la suspensión acuosa, y se secan durante 15 minutos aproximadamente en una corriente de aire caliente (70°C).

Así por tanto, las características técnicas de la reivindicación 1 son conocidas del documento D01.

En consecuencia, el objeto de la reivindicación 1 carece de novedad y actividad inventiva (Artículo 6.1 y 8.1 de la L.P).

Ninguno de los documentos D01-D04 divulga un alambre recubierto que comprenda la misma disposición de las capas de recubrimiento que se recoge en las reivindicaciones 2-5, así como tampoco un procedimiento de obtención del mismo como el recogido en las reivindicaciones 6 y 7. Además estos no serían obvios para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 2-8 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.